

ОТЗЫВ

официального оппонента Блохина Андрея Викторовича
на диссертационную работу Ямщиковой Юлии Федоровны на тему
«Влияние водородной связи на термодинамические свойства
сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы диссертации

Одним из направлений развития современной химии являются поиск возобновляемых природных источников сырья и замена традиционных органических растворителей. В последние десятилетия резко возрос интерес к сложным эфирам гидроксикарбоновых кислот, получаемых из возобновляемых природных источников (в частности, гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот). Эти эфиры предлагаются к использованию в качестве высокоэффективных биоразлагаемых «зеленых» растворителей и мономеров для синтеза биоразлагаемых полимеров, поэтому их выбор в качестве объектов исследования следует признать актуальным.

Сложные эфиры гликолевой, молочной и яблочной кислот содержат полярную гидроксильную группу, способную образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи. Эти дополнительные связи оказывают значительное влияние на свойства газов и жидкостей и, в конечном итоге, на технологии получения и условия использования различных веществ. Доступные литературные данные не позволяют однозначно судить о влиянии водородных связей на термодинамические свойства сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот. Именно поэтому актуальность диссертационной работы Ямщиковой Ю.Ф., посвященной установлению закономерностей изменения термодинамических характеристик в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, обусловленных и осложненных межмолекулярными и внутримолекулярными водородными связями, не вызывает сомнений.

Исследования были проведены при финансовой поддержке грантов РФФИ, что также подчеркивает **актуальность** темы диссертационной работы.

Диссертация Ямщиковой Ю.Ф. имеет традиционную структуру и включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием методологии исследований (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводы, а также список использованной литературы (126 источников). Диссертация изложена на 158 страницах, содержит 48 таблиц, 41 рисунок.

Во *введении* автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, отражена научная новизна и значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту,

представлены данные об апробации работы и публикации по теме диссертации, указан личный вклад автора.

В *первой главе* автором проведен литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрена практическая значимость сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот и обоснован выбор их изучаемых свойств. Проанализированы доступные в литературе данные по индексам удерживания, давлениям насыщенных паров, энтальпиям испарения, плотности, вязкости объектов исследования. Литературные данные тщательно систематизированы, что позволило оценить новизну выполненной диссертантом работы и обоснованность проведенных исследований. На основании выполненного анализа автором сформированы цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание синтеза и анализа сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот, методологии проведения экспериментов и расчетов термодинамических величин. Подробно описаны приборы, установки, квалификация использованных реактивов, а также алгоритм оценки погрешностей измерений и расчетных величин. Экспериментальная часть содержит исчерпывающую информацию, позволяющую судить о достоверности и воспроизводимости полученных новых экспериментальных данных.

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств сложных эфиров гидроксикислот, включая термодинамику сорбции и испарения в гомологических рядах алкилгликолятов, алкиллактатов и алкилмалатов, с их подробным обсуждением. Особое внимание уделено оценке энергии водородных связей через межмолекулярные взаимодействия, взаимосвязям энтальпий сорбции и испарения. Дополнительно проанализированы значения исследуемых соединений по плотностям, кинематическим и динамическим вязкостям с определением и анализом величин энергии активации вязкого течения. Глава заканчивается результатами модификации QSPR-метода для прогнозирования энтальпии испарения при 298,2 К сложных эфиров гидроксикислот.

В *заключении* сформулированы основные результаты и выводы, полученные при выполнении диссертационной работы. Выводы сформулированы корректно и адекватно отражают результаты исследований.

Научная новизна исследований и полученных результатов

В работе Ямщиковой Ю.Ф. получены следующие основные результаты, составляющие **научную новизну** диссертационной работы:

- Показано влияние внутримолекулярной водородной связи на изменение энтальпии сорбции в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот; линейный тренд изменения энтальпии сорбции свидетельствует об отсутствии влияния длины спиртового фрагмента на способность образовывать внутримолекулярную водородную связь в газовой фазе.

- Выявлена тенденция снижения вклада энергии водородных связей в значение энтальпии испарения при 298,2 К с увеличением длины спиртового фрагмента. Таким образом, образование межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе у сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот зависит от степени экранирования гидроксильной группы алкильным заместителем.
- На основе анализа значений энергии активации вязкого течения и степени ассоциации в гомологических рядах сложных эфиров гидроксикислот подтверждено влияние длины спиртового фрагмента на образование межмолекулярных водородных связей и образование ассоциатов в жидкой фазе. Отклонение энтальпии испарения при 298,2 К для первых представителей гомологических рядов сложных эфиров гликолевой, молочной и яблочной кислот от общего тренда обусловлено количеством межмолекулярных водородных связей в жидкой фазе.

Практическая ценность работы не вызывает сомнения, поскольку полученные в ходе выполнения работы результаты могут быть использованы для разработки промышленных технологий получения и очистки сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот из возобновляемого растительного сырья.

Предложенная модификация QSPR-метода прогнозирования позволяет с хорошей точностью (в пределах 5 %) оценивать значения энтальпии испарения сложных эфиров гидроксикарбоновых кислот.

Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе в рамках общего курса «Физическая химия» и специальных курсов, посвященных современным экспериментальным и теоретическим проблемам химической термодинамики, для студентов химических и химико-технологических направлений; при создании баз данных и справочных пособий по физико-химическим свойствам органических веществ.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов характеризуется корректной постановкой исследовательских задач, квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью экспериментальной работы и сопоставлением полученных результатов с данными аналогичных исследований в мировой научной практике. Обоснованность выводов и научная значимость результатов подтверждены публикациями в профильных российских и международных рецензируемых журналах, таких как *Журнал физической химии*, *Journal of Chemical and Engineering Data*.

Результаты диссертации прошли широкую **апробацию** на международных и всероссийских конференциях в период с 2018 по 2024 годы.

Диссертация подготовлена в соответствии с принятой в области физической химии терминологией, хорошо структурирована и, несмотря на довольно

большой объем материала, в ней удобно ориентироваться. При изучении работы не возникло замечаний общего характера, которые могли бы поставить под сомнение корректность выводов и научных положений, выносимых автором на защиту.

Цель исследования полностью достигнута, поставленные задачи решены в полном объеме.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы и адекватно отражает полученные результаты и основные положения, выносимые на защиту.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.4. Физическая химия.

В диссертации присутствуют неточности и опечатки, но их общее количество, учитывая объем работы, невелико. При изучении работы возникли следующие комментарии и вопросы:

1. В тексте на стр. 23 и в таблице 1.3 неверно указана размерность разности молярных теплоемкостей ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ вместо $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$). Коэффициенты a и b уравнения (1.9) также имеют размерности, их следовало указать в таблице 1.3.

2. Непонятно, какие именно рекомендованные значения энтальпии испарения для сложных эфиров молочной кислоты приведены в таблице 1.4 (средние, усредненные или средневзвешенные).

3. Использование термина «теплоемкость перехода жидкость – пар» (стр. 29 и далее по тексту) считаю некорректным. Правильным будет «изменение теплоемкости при переходе жидкость – пар». (Изначально понятие теплоемкости относится к веществу в определенном фазовом состоянии или к системе в целом, но не к процессу перехода вещества из одного фазового состояния в другое).

4. Из текста на стр. 35 непонятно, с какой целью «Помимо плотностей и вязкостей для сложных эфиров гидроксикислот были рассмотрены данные по линейным алканам, сложным эфирам алифатических монокарбоновых кислот и диолам». (Необходимость этих данных в литературном обзоре?)

5. В тексте на стр. 48 и таблице 2.2 следовало указать, что понимается под термином «чистота» соединения (массовая или молярная доля основного вещества в образце).

6. В тексте на стр. 55 не приведена формула для расчета энтальпии сорбции «через удельный удерживаемый объем».

7. В тексте на стр. 60 приведено: «В общем случае зависимость имеет S-образный вид». Что имеется в виду (на примере рисунков 2.7 и 2.8)?

8. В разделе «Расчет энтальпии и энтропии испарения» не приведена формула для пересчета энтропии испарения при давлении насыщенного пара к стандартной энтропии испарения (величины которых потом анализируются).

Почему нужно было использовать уравнение (2.42) для расчета энтропии испарения при 298.2 К вместо простой формулы «энтальпия испарения, деленная на температуру испарения»?

9. Следует проверить расчеты на стр. 78. Представляется, что в формуле (2.83) одновременно в расчетах используются относительные и абсолютные погрешности. Формулы (2.78) и (2.82) идентичны, но конечный ответ записан с разным количеством значащих цифр, почему?

10. На рисунках 3.1 и 3.2 для наглядности отклонений следовало продолжить линейные зависимости (пунктирной линией) до $nC = 1$ и $nC = 2$ соответственно.

11. В разделах 3.1 и 3.2 в явном виде не обоснован выбор в качестве температур для сравнительного анализа значений 393,2 К и 503,2 К.

12. В отличие от заявленного соискателем, в таблице 3.2 многие величины (энтальпии сорбции) близки, но не «согласуются в пределах погрешности». Например, для этилгликоля нижний предел первого значения 37,8, а верхний предел второго значения 37,6.

13. Из данных таблицы 3.5 следует, что данные по давлению пара, полученные методом транспирации, не просто согласуются (в пределах 7 %), а систематически завышены (в среднем на 7 %) по сравнению с давлениями паров, полученных из ГЖХ экспериментов. Возможно, при обработке данных ГЖХ не учитывается влияние дополнительного фактора?

14. В таблице 3.7 (стр. 100) следовало привести погрешности (неопределенности) избыточных энтальпий смешения, полученных разными методами. То же самое замечание относится к величинам энергий межмолекулярной водородной связи, приведенных в таблице 3.9.

15. На рисунке 3.18 (стр. 118-119) следовало добавить линейные зависимости для наглядности.

Вышеуказанные замечания носят частный характер и не меняют сугубо положительного впечатления от работы. Представляется бесспорным, что автор представленной диссертационной работы владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами физической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих ученой степени кандидата химических наук.

Заключение

Диссертационная работа Ямщиковой Юлии Федоровны «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая существенное значение для дальнейшего развития такой фундаментальной отрасли знаний как физическая химия органических соединений.

Диссертационная работа Ямшиковой Юлии Федоровны «Влияние водородной связи на термодинамические свойства сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной и винной кислот» по своему объему и уровню, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности результатов, их практической и научной значимости полностью соответствует требованиям пунктов 9, 11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а сам соискатель заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Проректор по научной работе
Белорусского государственного университета,
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
профессор
(220030 Республика Беларусь,
г. Минск, пр. Независимости, 4)
e-mail: blokhin@bsu.by
тел.: +375172095212
моб.: +375297082374

Андрей Викторович Блохин



с отзывом
оппонента

12.02.2016.